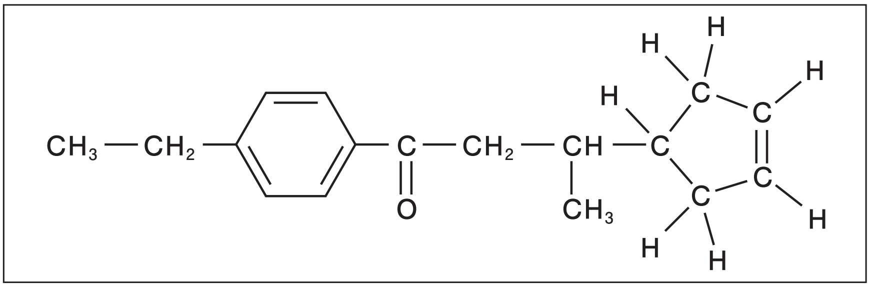
第８講　有機化学(2)

1

次の文章(a), (b)を読んで，問１～問８に答えよ。構造式を記入するときは，記入例にならって記せ。なお，構造式の記入に際し，幾何異性体は区別し，光学異性体は区別しないものとする。また，原子量は H＝1.0，C＝12.0，O＝16.0 とする。

構造式の記入例：



(a)　化合物 A と B は，炭素，水素，酸素から構成され，同じ分子式で表される。化合物 A と B の分子中には，それぞれ１個ずつ不斉炭素原子がある。1mol の化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液中で完全に加水分解したのち中和したところ，化合物 C，D，E がそれぞれ 1mol ずつ生成した。一方，1mol の化合物 B を水酸化ナトリウム水溶液中で完全に加水分解したのち中和したところ，化合物 F，G，H がそれぞれ 1mol ずつ生成した。化合物 C を二クロム酸カリウムの希硫酸水溶液に加えて温めると化合物 I が生成した。化合物 I は，クメン法における２つの最終生成物のうちの一方と同じであった。また，化合物 I は酢酸カルシウムを乾留することによっても合成できる。

化合物 D の分子量は 100 以下であり，18.5mg の化合物 D を完全燃焼させたところ，二酸化炭素 43.9mg と水 22.5mg が生成した。互いに幾何異性体である化合物 E および F は分子式 $C_4H_4O_4$ で表される。また，触媒の存在下，1mol の化合物 E および F にはそれぞれ 1mol の水素(H_2)が付加した。化合物 F を加熱すると分子内で脱水反応が起こり，化合物 J が生じた。化合物 G は分子式 C_2H_6O で表される化合物であり，ブドウ糖のアルコール発酵によっても得られる。化合物 H に水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて加熱したが，ヨードホルム(CHI_3)は生成しなかった。

問１　化合物 E，G，I の化合物名を記せ。

問２　化合物 A の分子式を記せ。

問３　化合物 A，H，J の構造式を記せ。

(b)　植物由来の資源を有効活用することを目指して，エーテル結合をもつ芳香族化合物の炭素－酸素結合を切断する反応が研究されている。基礎的な研究の例として，図1に示すようにベンゼン環を酸素原子でつないだエーテルKを触媒の存在下，水素と反応させてフェノールとベンゼンを得る反応があげられる。

エーテルK

図1

ここで，図1に示すKのように2つのベンゼン環が酸素原子でつながった構造をもつエーテルLについて考える。化合物L(分子式 $C_{14}H_{14}O$)は，図1と同様に水素と反応すると炭素－酸素結合が切断され化合物M(分子式 C_7H_8O)と化合物Nだけが生成する。化合物Mに十分な量の臭素(Br_2)を反応させると化合物O(分子式 $C_7H_5Br_3O$)が生成した。この反応は，フェノールと十分な量の臭素から化合物P(分子式 $C_6H_3Br_3O$)が生成する反応と同様に，化合物Mに含まれるヒドロキシ基に対して [ア] 配向性を示した。

問4　化合物M，Nの構造式を記せ。

問5　[ア] にあてはまる適切な語句を記入せよ。

問6　化合物Lの構造異性体のなかで，2つのベンゼン環を酸素原子でつないだ構造をもち，化合物Lと同様に水素との反応で化合物Nが生じる構造異性体の数を記せ。なお，化合物Lは含めない。

問7　化合物Lの構造式を記せ。

問8　化合物Mの構造異性体のうち，ベンゼン環を含む化合物は4つある。化合物Mとこれら4つの化合物のなかで，沸点が最も低い化合物の構造式を解答欄(i)に記せ。また，沸点が最も低い化合物とそれ以外の化合物を化学反応によって区別するための判定方法を，解答欄(ii)の枠(ヨコ115mm×タテ65mm)の範囲内で説明せよ。なお，以下の試薬の中から適切なものを1つだけ選び必ず用いること。

希塩酸，塩化ナトリウム，塩化鉄(Ⅲ)水溶液，
ナトリウム，フェノールフタレイン溶液

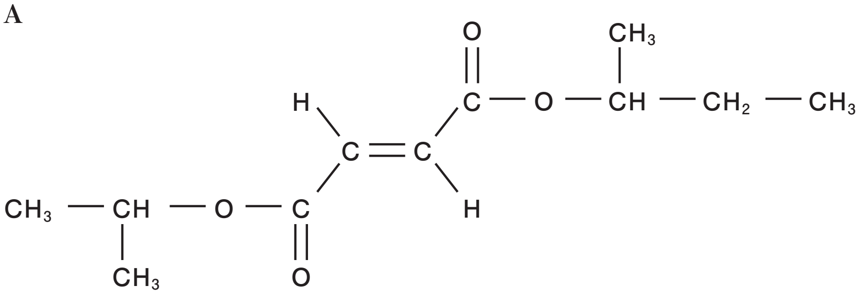
第８講　解答

1

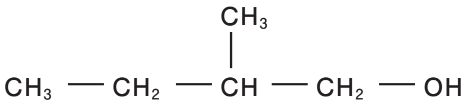
問１　E　フマル酸　　G　エタノール　　I　アセトン

問２　$C_{11}H_{18}O_4$

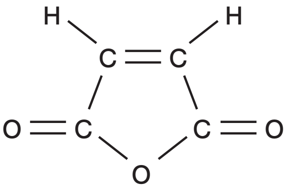
問３　A



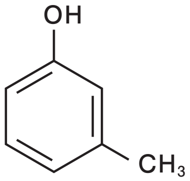
H



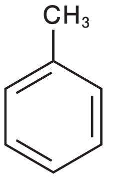
J



問４　M



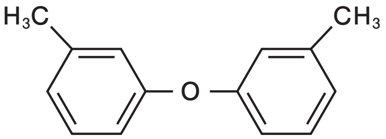
N



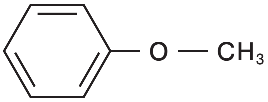
問５　オルト・パラ

問６　５

問７



問８　(i)



(ii)　沸点が最も低い化合物は，ナトリウムを加えても反応しないが，残り４つの化合物はナトリウムを加えると気体が発生する。